

12. Vystavna, Y. Monitoring of trace metals and pharmaceuticals as anthropogenic and socio-economic indicators of urban and industrial impact on surface waters [Text] / Y. Vystavna, P. Le Coustumer, F. Huneau // Environmental Monitoring and Assessment. – 2013. – Vol. 185, Issue 4. – P. 3581–3601. doi: 10.1007/s10661-012-2811-x
13. Katz, B. G. Timescales for nitrate contamination of spring water northern Florida use [Text] / B. G. Katz, J. L. Bohlke, H. D. Hornsby // Chemical Geology. – 2001. – Vol. 179, Issue 14. – P. 167–186. doi: 10.1016/S0009-2541(01)00321-7
14. Katz, B. G. Use of chemical and isotopic tracers to access nitrate contamination and groundwater age, Woodville karst Plain, USA [Text] / B. G. Katz, A. R. Chelette, T. R. Pratt // Journal of Hydrology. – 2004. – Vol. 289, Issue 1-4. – P. 36–61. doi: 10.1016/j.jhydrol.2003.11.001

У статті показано необхідність контролю рослинних олій, упакованих в ПЕТ-пляшки, на вміст фталатів та особливості визначення фталатів в рослинних оліях. Наведено відомості щодо міграції фталатів з пакувального матеріалу у рослинні олії. Розроблено та впроваджено процедуру очищення забруднених зразків з використанням неорганічного адсорбенту флорисилу. Підтверджено необхідність моніторингу вмісту фталатів в рослинних оліях

Ключові слова: поліетилентерфталат, міграція, фталати, безпека харчових продуктів, рослинні олії, методика визначення

В статті показана необхідність контролю растительных масел, упакованных в ПЭТ-бутылки, на содержание фталатов и особенности определения фталатов в растительных маслах. Приведены сведения относительно миграции фталатов с упаковочного материала в растительные масла. Разработана и внедрена процедура очистки загрязнённых проб с использованием неорганического адсорбента флорисила. Подтверждена необходимость мониторинга содержания фталатов в растительных маслах

Ключевые слова: полиэтилен-терфталат, миграция, фталаты, безопасность пищевых продуктов, растительные масла, методика определения

УДК 665.37:542/543

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.31662

БЕЗПЕЧНІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОВОЇ (ПЕТ) УПАКОВКИ У ВИРОБНИЦТВІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

І. В. Левчук

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
начальник науково-методичної лабораторії
Науково-методична лабораторія хроматографічних досліджень*
E-mail: iryna.levchuk.v@gmail.com

В. А. Кіщенко

Кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
начальник науково-дослідного центру
Науково-дослідний центр випробувань продукції*
E-mail: kishchenko.vl@gmail.com

М. І. Осе́йко

Доктор технічних наук, професор
Кафедра технології жирів та парфумерно-косметичних продуктів
Національний університет харчових технологій
вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01033
E-mail: nikios@ukr.net

В. К. Тимченко

Кандидат технічних наук, професор*

К. В. Куниця

Викладач-стажист**

E-mail: ekaterina-kunitsa@mail.ru

*ДП «Укрметртестстандарт»

вул. Метрологічна, 4, м. Київ, Україна, 03143

**Кафедра технології жирів та продуктів бродіння

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

1. Вступ

В даний час проблема безпеки полімерних, зокрема, поліетилентерфталатових (ПЕТ) пакувальних матеріалів, стала найбільш актуальною у зв'язку зі вступом України до Світової організації торгівлі (СТО) та сертифікацією систем безпеки

ISO 22000: 2005 [1] на підприємствах олійно-жирової галузі.

Застосування поліетилентерфталатових упаковок значно знижує втрати, збільшує терміни придатності, підвищує якість харчових продуктів (захист від бактеріального та механічного забруднення завдяки герметичній упаковці). Джерелом викидів

фталатів у довілля є підприємства, які займаються виробництвом або використовують у виробництві полімерні матеріали промислового, побутового, медичного та харчового призначення. В Україні вимоги до безпеки хімічних сполук, застосовуваних для полімерів, що стикаються з харчовими продуктами, і дозвіл на їх застосування встановлюється Державними санітарними правилами [2]. У багатьох країнах світу фталати застосовуються для полімерних матеріалів, що контактують з харчовими продуктами (пакувальна плівка, шланги, тара для зберігання і транспортування продовольчих товарів, ПЕТ-пляшки і т. ін.).

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Пластичні маси або полімерні матеріали, що використовуються для виробництва різних виробів, у тому числі тари і упаковки, містять в своєму складі хімічні сполуки, які в процесі їх експлуатації систематично виділяються в навколишнє середовище і потрапляють у продукти харчування. При цьому відбувається їх забруднення з порушенням екологічного балансу або нанесенням шкоди здоров'ю людини [3].

Шкідливість полімерів, в першу чергу, визначається кількістю мігруючого з нього мономера, який, може мати високу токсичність, канцерогенність або інші шкідливі властивості. Відбувається це тому, що мономери, які використовують під час синтезу полімерів, мають функціонально-активні хімічні групи, вельми реакційноздатні і біологічно агресивні. В деяких випадках токсичність мономерів визначається наявністю в них забруднюючих домішок внаслідок поганого очищення. Такі домішки можуть навіть в невеликій кількості надавати продукту та питній воді характерний неприємний запах, що є неприпустимим для пакувального матеріалу. Стабілізатори або антиоксиданти, а також інгібітори старіння вводять в полімерну композицію з метою запобігання деструкції (розкладання) під час переробки у вироби і в процесі їх експлуатації. Їх вводять в невеликій кількості, найчастіше до 3%. Вони пов'язані з базовим полімером механічно і тому легко мігрують на поверхню полімерного матеріалу, звідки переходять у середовища, що з ним контактують (вода, повітря, харчові продукти). Як стабілізатори найчастіше використовують аміни, феноли, складні ефіри різних кислот та інші сполуки, токсичність яких досить добре вивчена [4]. Пластифікатори як джерела фталатів вводять у полімерні композиції від 10 % з метою полегшення її переробки у вироби і досягнення оптимальних технологічних режимів виробництва. Як правило, пластифікаторами можуть бути низькомолекулярні або високомолекулярні сполуки (навіть полімери), які не вступають з базовим продуктом у хімічну сполуку. Пластифікатор, головним чином низькомолекулярний, повинен легко мігрувати на поверхню матеріалу, тому в їх якості найчастіше використовують складні ефіри жирних кислот (фосфорної, фталевої, адипінової, себацинової) з низьким тиском парів і високою температурою кипіння. Пластифікатори мають гарну здатність розчинятися у оліях та жирах, через що мігруючий на поверхню пластифікатор може легко перейти в продукти, що містять жири, а таких у нашому щоденному

раціоні завжди значна кількість. Крім того, наявність в пластмасах пластифікатора значно полегшує міграцію інших низькомолекулярних сполук, які нерідко є більш токсичними, ніж сам пластифікатор [5]. Багатокомпонентність хімічного складу полімерних упаковок, розчинність їх і летючість створюють небезпеку виділення з них хімічних речовин в харчові продукти і повітря. Ці виділення характеризуються, як правило, не високими концентраціями, а постійною дією на людину протягом усього життя [6].

У країнах Євросоюзу розробляються Директиви, доповнення та поправки до національних норм, що обмежують підвищення міграції в продукт мономерів і добавок, які входять до складу полімерних пакувальних матеріалів, паперу, картону, скла, металів, що контактують з харчовими продуктами. Ці обмеження базуються на токсикологічних оцінках та стандартизації методів контролю. Насамперед регламентується величина загальної міграції, розрахунки якої засновані на тому, що допустима величина загальної міграції всіх речовин з пакувального матеріалу в продукт не повинна перевищувати 10 мг на 1 дм² поверхні пакувального матеріалу або 60 мг на 1 кг продукту або імітанта продукту (модельного середовища) для упаковки місткістю не менш 500 мл і не більше 10 літрів. Ці розрахунки прив'язані до існуючого стандарту «європейського кубу» – 1 кг продукту знаходиться в контакт з 6 дм² пакувального матеріалу. Якість, безпека і збереження харчових продуктів багато в чому залежать від виду полімерного матеріалу, з якого виготовлена упаковка, рецептурного складу харчового продукту та інших факторів [7].

У цій ситуації актуальною науковою задачею є розробка методології визначення фталатів, яка дозволить в рамках одного дослідження отримувати найбільш повну інформацію про забрудненість рослинних олій фталатами. Основна складність аналізу фталатів полягає у високій ймовірності забрудненості зразка «вторинними» фталатами з лабораторного фону [8].

3. Мета і задачі дослідження

Метою даного дослідження є наукове обґрунтування методу визначення фталатів в рослинних оліях, фасованих в полімерну тару, з метою подальшого моніторингу та створення схем технохімічного контролю виробництва олієжирових підприємств в сучасних умовах.

Задачі дослідження:

- виконати системний аналіз науково-технічної літератури, законодавчої та нормативної бази щодо міграції хімічних речовин (фталатів) з пакувального матеріалу до харчових продуктів;
- експериментально дослідити можливість визначення фталатів у рослинних оліях методом газорідинної хроматомас-спектроскопії;
- визначити умови підготовки проби соняшникової олії до визначення фталатів.

4. Об'єкти та методи дослідження вмісту фталатів у рослинних оліях

Об'єктами дослідження обрані рослинні олії, упаковані в поліетилентерефталатову (ПЕТ) тару. Метод

визначення фталатів базується на екстрагуванні їх органічним розчинником з проби соняшникової олії, адсорбційному очищенню екстрагенту і наступному аналізі методом газорідинної хромато-мас-спектроскопії в режимі селективного детектування іонів.

Для дослідження фталатів у рослинних оліях, упакованих в ПЕТ використано систему: газовий хроматограф «Agilent 6890N»/мас-селективний детектор «Agilent 5973N». Хроматографічне розділення фталатів проводили на капілярній колонці HP-5MS довжиною 30 м, з внутрішнім діаметром 0,25 мм і товщиною плівки нерухомої фази 0,25 мкм. Використовували газ-носії (гелій) з постійним потоком – 1,1 см³/хв, режим введення – splitless, температура інжектора і інтерфейсу – 280 °С. Температуру колонки програмували від 50 °С (витримка 2 хв) до 280 °С (витримка 10 хв) зі швидкістю 15 °С/хв. Мас-спектрометричні параметри аналізу: тип іонізації – іонізація електронами, енергія іонізуючих електронів – 70 еВ, температура іонного джерела – 230 °С, температура квадрупольного фільтра мас – 150 °С. Мас-спектри реєстрували в режимі моніторингу обраних іонів (SIM). В роботі використовували реактиви (чисті речовини, стандартні розчини) виробництва Sigma-Aldrich. Обсяг проби – 1,0 г. При виконанні реагент-бланків так званої «холостої проби» використовували весь набір скляного посуду, реактивів та матеріалів, що застосовуються у дослідженнях.

5. Результати дослідження присутності фталатів у рослинних оліях, упакованих в ПЕТ-пляшки та їх обговорення

Для кожного харчового продукту розроблено модельні середовища, що імітують його склад. Тому, згідно з Інструкцією по санітарно-хімічному дослідженню полімерних матеріалів [9], що контактують з харчовими продуктами, готові полімерні вироби обробляються модельними середовищами при певних температурних параметрах, адекватних технологічним режимам виробництва та їх застосування. Якщо в модельні середовища не переходять інгредієнти полімерного матеріалу, що встановлюється високочутливими і виборчими фізико-хімічними методами аналізу, або переходять речовини, токсичність яких відома, подальші токсикологічні дослідження не проводять. Міграція хімічних речовин значно посилюється при протіканні процесів деструкції. Деструкцію полімерів можуть викликати різні чинники: температура, ультрафіолетове опромінення, окиснення киснем повітря, різні механічні дії і т.п. Залежно від характеру і сили дії деструктуючих факторів, особливості будови полімеру та інших обставин в якості продуктів деструкції можуть утворюватися вільні мономери, димери, тримери, тетрамери, різні низькомолекулярні леткі продукти, що утворюються в процесі основних реакцій, і інші продукти вторинних реакцій. Для уникнення впливів сторонніх чинників під час відбирання проб і перехресного забруднення нами не використовувались пластичні матеріали (трубки і т.п.). Дослідженнями встановлено можливі значні розбіжності в якості і селективності цього матеріалу від партії до партії. Відкриваність (recovery) окремих

речовин може змінюватись відповідно до концентрації. Тому виникла необхідність перевіряти відкриваність за різних концентрацій і кожного разу для нової партії. Калібрування і аналіз здійснювали з матеріалом з однієї партії. Лабораторне повітря може спричинити значне перехресне забруднення, тому нами видалялись, при можливості, пластикові матеріали з лабораторії. Мийні засоби, які використовують для прибирання, та миття посуду, часто містять фталати і можуть серйозно забруднювати лабораторне повітря у разі регулярного використання. У зв'язку з цим необхідно утримуватись від застосування цих агентів під час досліджень. Враховуючи вище зазначене необхідним є використання «холостої проби». Максимально допустимий «холостий рівень» для кожного фталату знаходиться в діапазоні від 80–500 мг/дм³.

Також дослідженнями встановлено, що фталати можуть фонувати з септи інжектора і потрапляти у газовий хроматограф, тому необхідно переглянути комплектуючі частини хроматографа і використовувати септи, ущільнені кільця, що не здатні забруднювати газохроматографічну систему. Для досліджень використовуються реагенти «аналітичної чистоти» з низькою концентрацією фталатів (так звані бібліотеки даних AMDIS та NIST) та перевіряються їх «холосте значення». Нами проведено дослідження наявності фталатів у рослинних оліях. Приклад хроматограми екстракту соняшникової олії нерафінованої з вмістом фталатів наведено на рис. 1. Дані щодо присутності (% відкриваності, ідентичності) різних груп фталатів та інших ідентифікованих забруднювачів представлено в табл. 1.

Таким чином, з високою імовірністю за двома бібліотеками даних у складі олії нерафінованої було ідентифіковано дванадцять хімічних сполук (табл. 1), з них пестицид – металаксил. Серед інших присутні: диметифталат, диетифталат, трибутилфосфат, діізобутилфталат, ди-п-бутилфталат, диетилгексилфталат. Це фталати та їх похідні, які використовуються в якості пластифікаторів (пом'якшувачів) в процесі синтезу поліетилентерефталатів та інших пластмас. Молекули фталатів хімічно не зв'язані з полімерними ланцюгами поліетилену і тому в процесі хімічного виробництва легко виділяються в оточуюче середовище. Саме тому велика кількість фталатів була виявлена нами в зразках олії нерафінованої. Решта ідентифікованих речовин – нафталін, антрацен, флуорантрен та бен(а)пірен є представниками поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ). При подальших дослідженнях встановлено, що наявність фталатів в соняшниковій олії є результатом міграції їх з пакувального матеріалу та внутрішньолабораторної забрудненості зразку олії. Про останнє свідчить скринінг «холостої проби» на наявність забруднювачів (лабораторна забрудненість), дані представлено в табл. 2.

Враховуючи високу ймовірність присутності в оліях сполук, що заважають визначенню фталатів (наприклад, мінеральні оливи, коекстрактивні речовини), необхідно було розробити процедуру очищення забруднених зразків. Нами використано адсорбційне очищення проби з використанням неорганічного адсорбенту флорісилу, що дозволяє просто, швидко і досить ефективно видалити сполуки, що заважають дослідженню. Для цього використано колонку скляну (хроматографічну) висотою 200 мм, діаметром від

14 мм до 15 мм з тефлоновим краном, заповнену 10 г сорбенту. Сорбент – флорисил, 60–100 меш., вміст води 3 %. Для вилучення з екстрактів проб фталатів використано твердофазну екстракцію. В ході експерименту встановлено елюент, а саме метиленхлорид, що вимиває з сорбенту цільові речовини з мінімальною десорбцією домішок [10, 11]. Швидкість потоку елююючої суміші скрізь колонку – одна крапля в сек. Подальше випарювання елюату чинилося в ротаційному випарнику до залишкового об'єму 1 мл, далі досуха – струмені азоту. Сухий залишок розчинявся в 1 мл гексану.

Таблиця 1

Компонентний склад екстракту соняшникової олії
нерафінованої

Назва компоненту	Бібліотека AMDIS	Бібліотека NIST	Коефіцієнт співпадання даних бібліотек
	% ідентич- ності	% ідентич- ності	
Нафталін	96	93	1
Диметилфталат	93	92	1
Диетилфталат	89	79	1
Трибутилфосфат	93	82	1
Антрацен	91	88	1
Хризен	95	90	1
Диізобутилфталат	60	85	1
Металаксил	80	88	1
Ди-п-бутилфталат	73	88	1
Флуарантрен	75	68	1
Бенз(а)пірен	85	82	1
Диетилгексилфталат	83	72	1

Компонентний склад «холостої проби»

Назва компоненту	Бібліотека AMDIS	Бібліотека NIST	Коефіцієнт спів- падання даних бібліотек
	% ідентич- ності	% ідентич- ності	
Диметилфталат	93	92	1
Диетилфталат	89	79	1
Трибутилфосфат	93	82	1
Диізобутилфталат	60	85	1
Ди-п-бутилфталат	73	88	1

Експериментально встановлено, що відкриваність для фталатів становить від 75 % до 110 %, а для летких фталатів відкриваність знаходиться у межах від 60 % до 75 %. Доведено, що під час визначення відкриваності дибутилфталату та диетилгексилфталату ймовірні високі «холості значення». Тому є необхідність у застосуванні методу внутрішнього стандарту. При цьому внутрішній стандарт додають до зразка перед готуванням проби, визначають, які холості розчини містять внутрішній стандарт, та деталізують техніку додавання. У цьому випадку використовують калібрування з внутрішнім стандартом. При використанні проб з добавками було встановлено втрати фталатів за рахунок біологічної деградувальної здатності фталатів під час транспортування і зберігання. Доведено експериментальним шляхом, що не можна перевищувати максимальне значення «холостого досліду», що становить 80–500 мг/дм³.

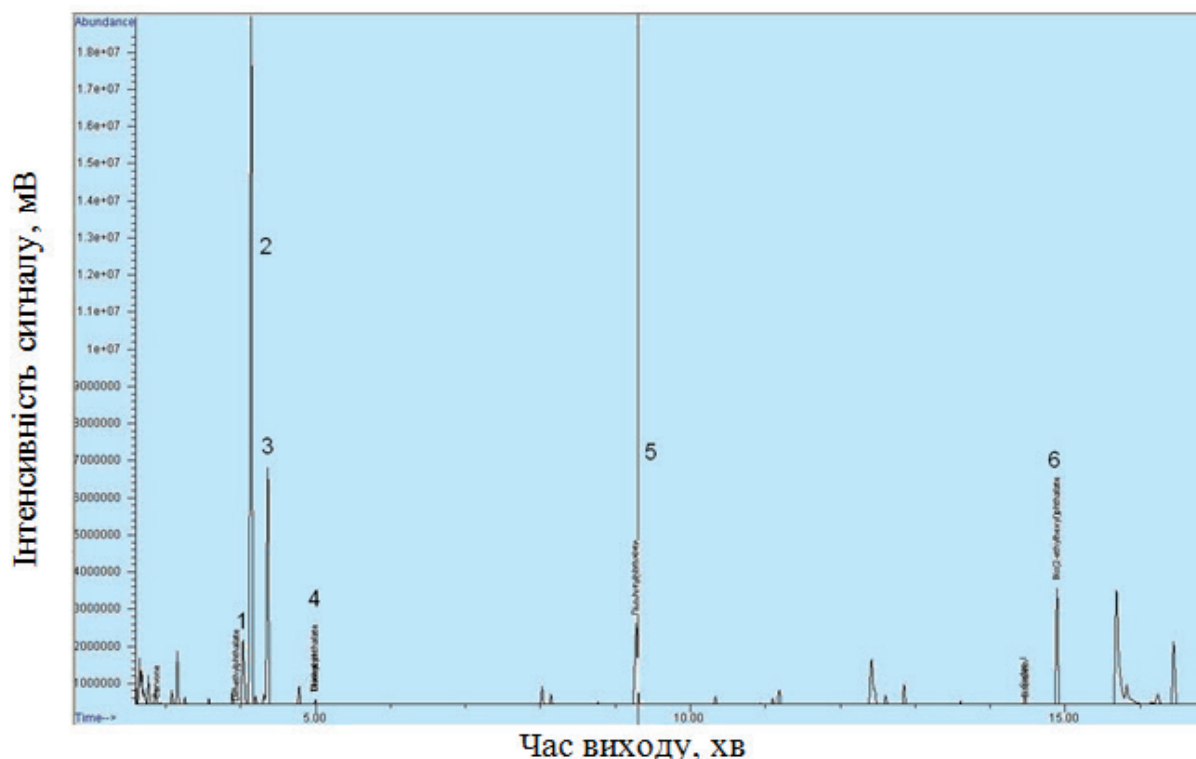


Рис. 1. Хроматограма екстракту соняшникової олії нерафінованої з вмістом фталатів: 1 – диметилфталат, 2 – трибутилфосфат, 3 – диізобутилфталат, 4 – диетилфталат, 5 – диетилгексилфталат, 6 – ди-п-бутилфталат

При кількісному визначенні фталатів у соняшникових оліях рафінованих та нерафінованих упакованих в ПЕТ упаковку виявлено діетилгексилфталат в діапазоні від 0,3 мг/кг до 12,5 мг/кг.

Перевагою проведеного дослідження є експериментальне підтвердження принципової можливості використання методу газорідинної хроматомас-спектрометрії для визначення присутності фталатів, що мігрують з ПЕТ-упаковки, у рослинних оліях, зокрема, соняшниковій нерафінованій. Недолік дослідження – відсутність в даній статті конкретних даних моніторингу вмісту фталатів у фасованій соняшниковій олії вітчизняних виробників. Авторами планується створити адаптовану до рослинних олій і жиромісних продуктів методику кількісного визначення фталатів.

Результати даного дослідження будуть використані фахівцями під час контролю якості фасованої в ПЕТ-тару олієжирової продукції, особливо призначеної на експорт, а також при розробці нових національних стандартів України.

6. Висновки

На основі систематизації наукових знань, нормативної та законодавчої бази щодо міграції фтала-

тів з полімерних пакувальних матеріалів у харчові продукти показано необхідність їх контролювання у рослинних оліях, фасованих у ПЕТ-пляшки. Експериментально підтверджено принципову можливість визначення фталатів та їх похідних методом газорідинної хроматомас-спектрометрії. Визначено умови пробопідготовки зразків соняшникової олії: використано систему – газовий хроматограф «Agilent 6890N»/мас-селективний детектор «Agilent 5973N». Хроматографічне розділення фталатів проводили на капілярній колонці HP-5MS довжиною 30 м, з внутрішнім діаметром 0,25 мм і товщиною плівки нерухомої фази 0,25 мкм. Використовували газ-носій (гелій) з постійним потоком – 1,1 см³/хв, режим введення – splitless, температура інжектора і інтерфейсу – 280 °С. Мас-спектрометричні параметри аналізу: тип іонізації – іонізація електронами, енергія іонізуючих електронів – 70 еВ, температура іонного джерела – 230 °С, температура квадрупольного фільтра мас – 150 °С. Мас-спектри реєстрували в режимі моніторингу обраних іонів (SIM). Підібрано абсорбент – флорисил та елюент – метиленхлорид, що дозволило вилучати фталати з урахуванням холостої проби в межах 75–110 %.

Література

1. ISO 22000:2005 HACCP Системы менеджмента безопасности пищевых продуктов [Текст] / Требования ко всем организациям в цепи производства и потребления пищевых продуктов, 2005. – 32 с.
2. ДСП 4.4.4.090-2002 Державні санітарні правила для підприємств, які виробляють рослинні олії [Текст] / Постанова МОЗ України від 31.05.2002 р., № 21.
3. Джайлз, Д. Производство упаковки из ПЭТ [Текст] / Д. Джайлз, Д. Брукс, О. Ю. Сабсай. – М.: Профессия, 2006. – 368 с.
4. Подрушник, А. Е. Безопасность использования полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов [Текст] / А. Е. Подрушник, Н. Г. Проданчук, Л. В. Горцева, Т. В. Шутова // Продукты и ингредиенты. – 2004. – № 4 – С. 54–55.
5. Report on Packaging Materials. Polyethylene Terephthalat (PET) for food Packaging Application [Text] / International Life Sciences. – 2000. – Vol. 1. – P. 12.
6. Diethylhexyl phthalate [Text] / Environmental Health Criteria, 1992. – P. 131.
7. Hubert, W. W. Hepatocarcinogenic potential of di(2-ethylhexyl)phthalate in rodents and its implications on human health [Text] / W. W. Hubert, B. Grasl-Kraupp, R. Schulte-Hermann // Critical Reviews in Toxicology. – 1996. – Vol. 26, Issue 4. – P. 365–481. doi: 10.3109/10408449609048302
8. Якість води. Визначення певних фталатів методами газової хроматографії та мас-спектрометрії: ДСТУ ISO 18856:2012 [Текст] / Чинний від 2013-07-01. – Київ: Держспоживстандарт України, 2012. – 37 с.
9. МУ 4259-87 [Текст] / Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий из полимерных материалов, для использования в хозяйственно-питьевом водоснабжении и водном хозяйстве. – М., 1987. – С. 35–36.
10. Левчук, И. В. Оптимизация условий определения фталатов методом газожидкостной хроматомасс-спектрометрии – путь к решению эколого-технологической проблемы масложировой отрасли [Текст] / И. В. Левчук, В. А. Кіщенко, В. К. Тимченко // Масложировой комплекс. – Днепропетровск: ИА «Эксперт-Агро». – 2013. – № 4 (43). – С. 40–43.
11. Левчук, И. В. Обоснование методологии выявления фталатов методом газожидкостной хроматомасс-спектрометрии [Текст] : матер. VII межд. науч.-тех. конф. / И. В. Левчук, В. А. Кіщенко, М. І. Осейко // Масложировая отрасль: Технологии и рынок. – Киев. – Харьков: УкрНИИМЖ НААН, 2014. – С. 42.